

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-48449

⑮ Int. Cl.³
C 07 C 103/375
103/82
127/15
141/04
143/06
143/74
153/057
157/05
C 07 F 9/09
C 11 D 1/10
1/12

識別記号

庁内整理番号
7375-4H
7375-4H
6556-4H
6667-4H
6667-4H
6667-4H
7144-4H
7144-4H
7311-4H
6660-4H
6660-4H ※

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月19日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑰ 直鎖状含フツ素アニオン化合物およびその製造方法

浦和市上木崎 2-7-34

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

⑲ 特 願 昭57-158087

⑳ 出 願 昭57(1982)9月13日

最終頁に続く

㉑ 発 明 者 橋本豊

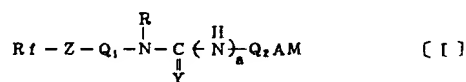
明 細 書

1. 発明の名称

直鎖状含フツ素アニオン化合物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式 [I]



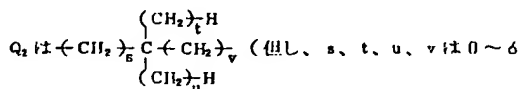
式中、Rf は炭素数 1 ~ 20 のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、
Z は 2 価の連結基であり、
Q₁ は $(CH_2)_t$ (但し、t は 1 ~ 6 の整数である。)、
 $(CH_2)_mO(CH_2)_n$ (但し、m、n は 2 ~ 6 の整数である。)

$-CH_2CHCH_2-$ 、もしくは $(CH_2)_pO(CH_2)_qO(CH_2)_q$
OH
(但し、p、q は 2 あるいは 3 である。)であり、

R は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、

a は 0 または 1 であり、

Y は酸素原子またはイオウ原子 (但し、a が 0 のとき、Y は酸素原子に限られる。)であり、



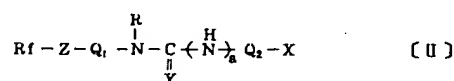
の整数である。) または $-CH_2CHCH_2-$ であり、
OH

A は陰イオン性原子団で、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、
O
または $-O-P(OH)O^-$ であり、

M は水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。
で表わされる直鎖状含フツ素アニオン化合物。

2. Zが $-Z_1-N-\left[\begin{array}{c} R_1 \\ | \end{array}\right]$ (但し、 Z_1 は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_1SO_2-$ 、 $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_1CO-$ 、(但し、1は1~10の整数である。)、 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-$ または $-O-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$ であり、
 R_1 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、
 $\left(\text{CH}_2\right)_bO R_2$ 、または $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2O\right)_d R_2$ (但し、bは1~4の整数であり、dは1~20の整数であり、 R_2 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基である。)である。]
 である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. 一般式〔II〕

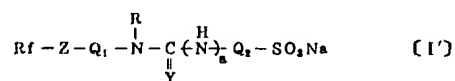


式中、Rfは炭素数1~20のポリフロロアルキル基、
 ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、

Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。

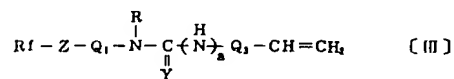
で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩と

反応させることを特徴とする一般式〔I'〕



〔式中、Rf、Z、 Q_1 、R、Y、 Q_2 、aは前記と同意義である。〕で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物の製造方法。

4. 一般式〔III〕



式中、Rfは炭素数1~20のポリフロロアルキル基、
 ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、
 ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロ
 ヘキシルアルケニル基であり、

ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロ
 ヘキシルアルケニル基であり、

Zは2価の連結基であり、

Q_1 は $\left(\text{CH}_2\right)_l$ (但し、lは1~6の整数である。)、

$\left(\text{CH}_2\right)_mO\left(\text{CH}_2\right)_n$ (但し、m、nは2~6の整数である。)、

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、もしくは $\left(\text{CH}_2\right)_pO\left(\text{CH}_2\right)_q\left(\text{CH}_2\right)_q$

(但し、p、qは2あるいは3である。)であり、

Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはヒドロキ
 シアルキル基であり、

aは0または1であり、

Yは酸素原子またはイオウ原子(但し、aが0のときYは
 酸素原子に限られる。)であり、

Q_2 は $\left(\text{CH}_2\right)_t\text{C}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}\right)_v\left(\text{CH}_2\right)_u$ (但し、s、t、u、vは0~6
 の整数である。)または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ であり、

Zは2価の連結基であり、

Q_1 は $\left(\text{CH}_2\right)_l$ (但し、lは1~6の整数である。)、

$\left(\text{CH}_2\right)_mO\left(\text{CH}_2\right)_n$ (但し、m、nは2~6の整数である。)、

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、もしくは $\left(\text{CH}_2\right)_pO\left(\text{CH}_2\right)_q\left(\text{CH}_2\right)_q$

(但し、p、qは2あるいは3である。)であり、

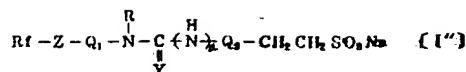
Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル基またはヒドロキ
 シアルキル基であり、

aは0または1であり、

Yは酸素原子またはイオウ原子(但し、aが0のとき、Y
 は酸素原子に限られる。)であり、

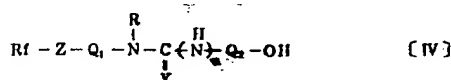
Q_3 は $\left(\text{CH}_2\right)_j$ (但し、jは1~10の整数である。)で
 ある。

で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸水素ナトリウムも
 しくは亜硫酸水素カリウムと反応させることを特徴とする
 一般式〔I'〕



[但し、Rf、Z、Q₁、R、Y、Q₂、aは前記と同意義である。]で表わされる直鎖状含フツ素アニオン化合物の製造方法。

5. 一般式〔IV〕



式中、Rfは炭素数1～20のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Zは2価の連結基であり、

Q₁は $(CH_2)_q$ (但し、qは1～6の整数である。)、 $(CH_2)_mO(CH_2)_n$ (但し、m、nは2～6の整数である。)、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、もしくは $(CH_2)_pO(CH_2)_qO(CH_2)_q$ (但し、p、qは2あるいは3である。)

(但し、p、qは2あるいは3である。)であり、

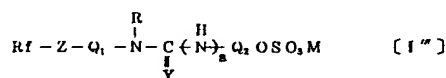
Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、

aは0または1であり、

Yは酸素原子またはイオウ原子 (但し、aが0のとき、Yは酸素原子に限られる。)であり、

Q₂は $(CH_2)_tH$
 $(CH_2)_u$
 $(CH_2)_vH$ (但し、s、t、u、vは0～6の整数である。)または $-CH_2CH(OH)CH_2-$ である。

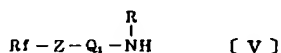
で表わされる含フツ素化合物を、サルフェート化剤としてクロルスルホン酸、硫酸、硝酸、またはSO₃のいずれか一種と反応させることを特徴とする一般式〔I'〕



[式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、Q₂、aは前記と同意義である。]

り、Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。]で表わされる直鎖状含フツ素アニオン化合物の製造方法。

6. 一般式〔V〕



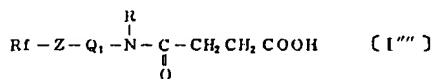
式中、Rfは炭素数1～20のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、

Zは2価の連結基であり、

Q₁は $(CH_2)_q$ (但し、qは1～6の整数である。)、 $(CH_2)_mO(CH_2)_n$ (但し、m、nは2～6の整数である。)、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 、もしくは $(CH_2)_pO(CH_2)_qO(CH_2)_q$ (但し、p、qは2あるいは3である。)であり、

Rは水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である。

で表わされる含フツ素アミン化合物を、塩基性触媒の存在下もしくは無触媒下で、無水コハク酸と反応させることを特徴とする、一般式〔I'''〕



[式中、Rf、Z、Q₁、Rは前記と同意義である。]

で表わされる直鎖状含フツ素アニオン化合物の製造方法。

7. Zが $-Z_1-N\begin{array}{c} R_1 \\ | \end{array}$ (但し、Z₁は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、

$(CH_2CH_2)_iSO_2-$ 、 $(CH_2CH_2)_iCO-$ (但し、iは1～10の整数である。)、 $-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-$ 、または

$-O-\text{C}_6\text{H}_4-CO-$ であり、R₁は水素原子、炭素数1～

12のアルキル基、 $(CH_2)_bOR_2$ 、または $(CH_2CH_2O)_dR_2$

(但し、bは1～4の整数であり、dは1～20の整数で

あり、 R_4 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。)である。]である特許請求の範囲第3項、第4項、第5項または第6項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフロロアルキル基を必須含有基とし、これと尿素結合、チオ尿素結合、またはカルボンアミド基のいずれか一つの基を分子中に有することによつて特徴づけられる優れた界面活性特性を有する、新規な直鎖状含フッ素アニオン界面活性剤およびその製造方法に関する。

これまでに、カルボンアミド基を含有したアニオン性含フッ素界面活性剤は、米国特許第4,146,160号明細書および特開昭54-84524号公報に開示されているが、その場合のカルボンアミド基は、非イオン性親水基の導入のための連結基であり、本発明における前記の一般式〔I〕で示される直鎖状含フッ素アニオン化合物とはその点で明確

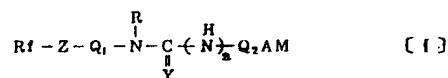
に区別される。

従来、含フッ素アニオン界面活性剤は、発泡性、泡安定性、湿潤性等、種々の界面活性特性が優れていることから、泡沫消火剤、超泡安定剤、湿潤剤、浸透剤等種々の用途に使用されている。しかしながら、これまでの含フッ素アニオン界面活性剤は、硬水中あるいは酸性水溶液中において不溶化し、充分な界面活性特性を発揮し得ないために、その使用条件は限られている。

本発明者は、これらの観点から鋭意研究を行った結果、分子中に尿素結合、チオ尿素結合、そしてカルボニルアミド基のいずれか一つを含有する、一般式〔I〕で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物が、河水のように無硬水を多量に含む硬水、および幅広いpH範囲で水に溶解し、かつ優れた界面活性特性を発揮することを発見し、本発明を完成するに至つた。なお硬水中および広いpH範囲にわた

つて安定した水溶液を形成するものとして、両性界面活性剤が注目を集めているが、尿素結合、チオ尿素結合、そしてカルボンアミド基の pK_a 値は-2～1の範囲であり、これらは塩基性を特に持たない点において、本発明の一般式〔I〕で示される化合物は、かかる両性界面活性剤とは明確に区別されるものである。

即ち、本発明の新規化合物は一般式〔I〕



式中、 Rf は炭素数1～20のポリフロロアルキル基、ポリフロロアルケニル基、ポリフロロシクロヘキシル基、ポリフロロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロロシクロヘキシルアルケニル基であり、 Z は2価の連結基であり、 Q_1 は $(CH_2)_\theta$ (但し、 θ は1～6の整数である。)、

$(CH_2)_mO(CH_2)_n$ (但し、 m, n は2～6の整数である。)、

$-CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2-$ 、もしくは $(CH_2)_pO(CH_2)_qO(CH_2)_q$

(但し、 p, q は2あるいは3である。)であり、

R は水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり、

a は0または1であり、

Y は炭素原子またはイオウ原子 (但し、 a が0のとき、 Y は炭素原子に限られる。)であり、

Q_2 は $(CH_2)_s\overset{\overset{(CH_2)_tH}{|}}{C}-\overset{\overset{(CH_2)_uH}{|}}{CH_2}_v$ (但し、 s, t, u, v は0～6


の整数である。)または $-CH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2-$ であり、

A は陰イオン性原子団で、 $-COO^\ominus$ 、 $-SO_3^\ominus$ 、 $-OSO_3^\ominus$ または $-\overset{\overset{O}{||}}{O}P(OH)O^\ominus$ であり、

M は水素原子、または有機もしくは無機のカチオンである。

で表わされる直鎖状含フッ素アニオン化合物である。

一般式〔I〕において、R₁は炭素数1〜20、好ましくは4〜15のポリフロアルキル基、ポリフロアルケニル基、ポリフロシクロヘキシル基、ポリフロシクロヘキシルアルキル基、ポリフロシクロヘキシルアルケニル基であるが、その様なものの内好ましい基の例としては、パーフロアルキル基もしくはパーフロアルケニル基であり、直鎖状、分岐状、環状（例えばシクロヘキシル基のような基）またはそれらを組合わせたもののいずれでも良いが直鎖状のものが好ましい。更に主鎖中に酸素原子の介入したもの、例えば(CF₃)₂CFOCF₂CF₂—などでも良い。

Zは2個の連結基であるが、好ましくは—Z₁—N—
 $\begin{array}{c} \text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \end{array}$
 （但し、Z₁は2個の連結基で—SO₂—、—CO—、
 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{SO}_2\text{—}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_1\text{CO—}$ （但し、1は1〜10の整数である。）、 —O—  $\text{—SO}_2\text{—}$ 、

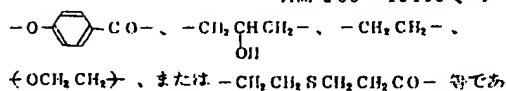
Aは、陰イオン性原子団で—COO[⊖]、—SO₃[⊖]、—OSO₃[⊖]、
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \text{ P (OH) O} \end{array} \text{ } ^{\ominus}$ である。

Mは水素原子、または有機もしくは無機のカチオンであり、

L[⊕]、Na[⊕]、K[⊕]、 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2\oplus}$ 、 $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2\oplus}$ 、[N(H)_ℓ(R')_m][⊕]
 （但し、R'は炭素数1〜4のアルキル基またはヒドロキシエチル基、ℓおよびmは0〜4の整数でℓ+m=4を満たすものを表わす）が好ましい。

本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン界面活性剤の基本構造は、ポリフロアルキル基と、尿素結合、チオ尿素結合、カルボンアミド基のいずれか1つの基を含む基と、アニオン性基の3者が直鎖状に連結していることを特徴とするものであり、数ある2個の連結基の中で、上記の連結基によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。

本発明の直鎖状含フッ素アニオン化合物として次の如きものが具体例として挙げられる。

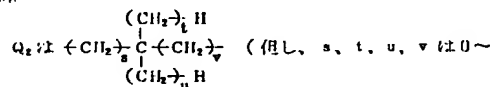


り、R₁は水素原子、炭素数1〜12のアルキル基、

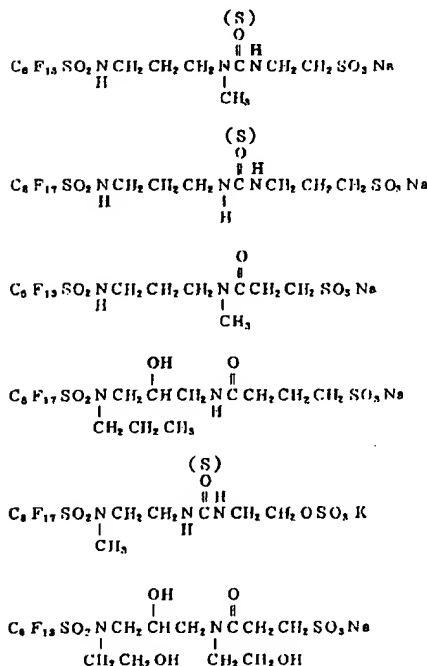
$\text{-(CH}_2\text{)}_b\text{OR}_2$ または $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_d\text{R}_2$ （但し、bは1〜4の整数であり、dは1〜20の整数であり、R₂は水素原子または炭素数1〜6のアルキル基である。）である]

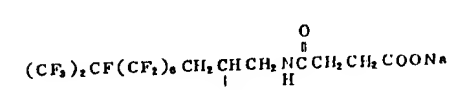
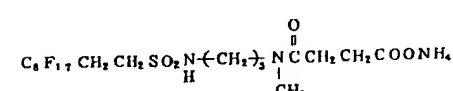
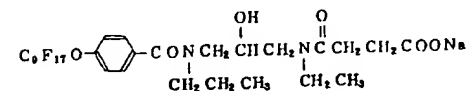
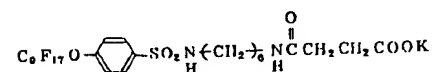
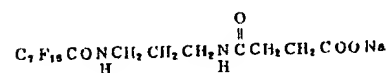
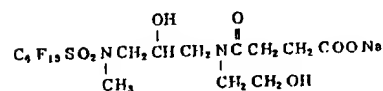
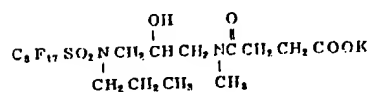
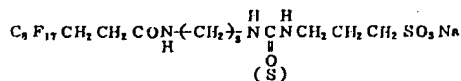
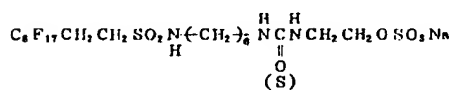
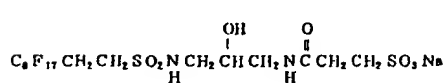
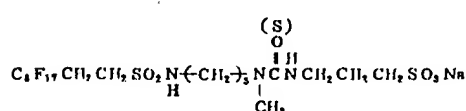
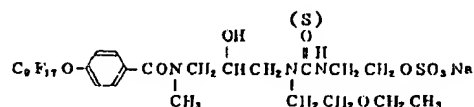
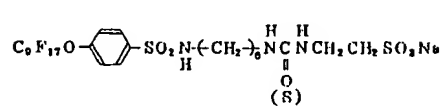
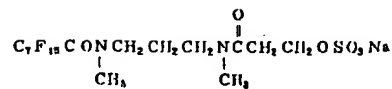
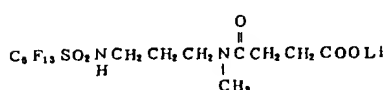
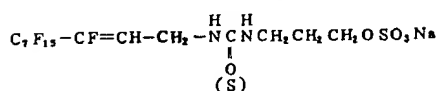
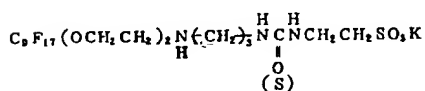
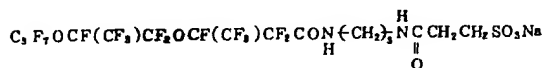
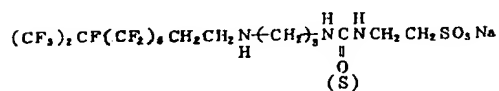
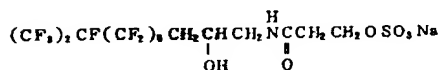
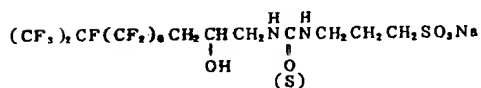
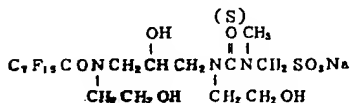
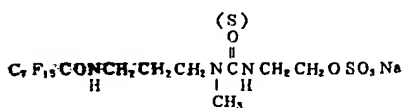
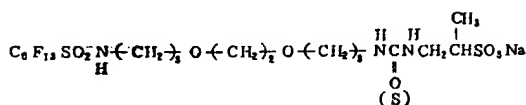
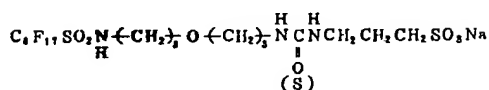
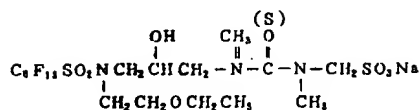
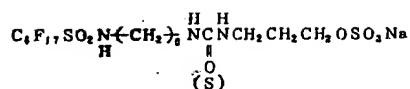
または—CH₂CH(OH)CH₂—であるが、—Z₁—N—
 $\begin{array}{c} \text{H}_4 \\ | \\ \text{N} \end{array}$

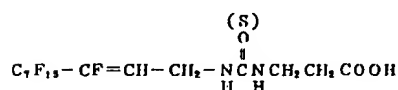
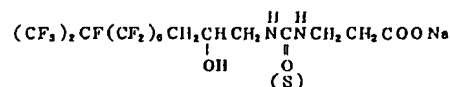
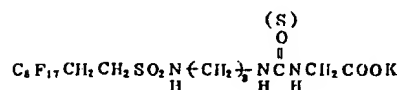
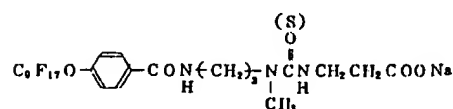
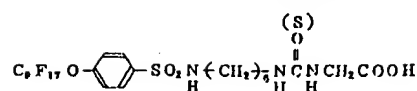
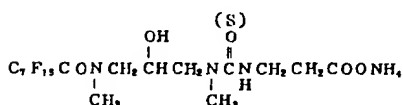
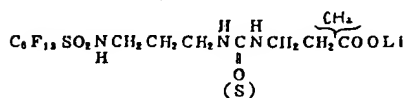
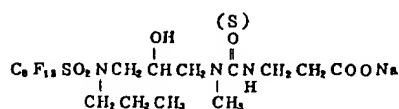
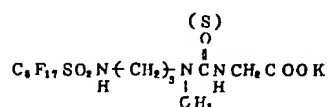
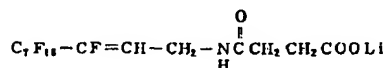
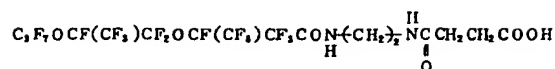
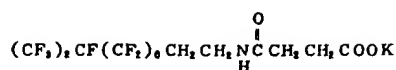
aは0または1であり、Yは酸素原子またはイオウ原子（但し、aが0のとき、Yは酸素原子に限られる。）である。



6の整数である。）または—CH₂CH(OH)CH₂—であるが、好ましくは $\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ （但し、s、vが0〜3の整数である。）である。

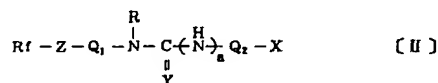






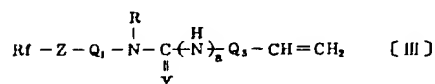
本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン化合物は、種々の合成法により製造され、その主たる製造方法としては次に示す方法等が挙げられる。

即ち、第1の製造方法は、一般式〔Ⅱ〕



〔式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、a、Q₂は前記と同意義であり、Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。〕で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸アルカリ金属塩例えは亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等と反応させる製造方法である。

第2の製造方法は、一般式〔Ⅲ〕



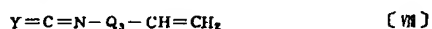
〔式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、aは前記と同意義であり、Q₃は $(\text{CH}_2)_j$ （但し、jは1～10の整数である。）である。〕で表わされる含フッ素化合物を、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムと反応させる製造方法である。

第1、第2の製造方法において、反応溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルドール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の水に可溶性の有機溶剤と、水との混合系が適当である。反応温度および反応時間としては、0～150℃、3～25時間が適当である。必要であれば、生成物を再結晶し、精製することができる。

更に、製造するのに必要な一般式〔Ⅱ〕の化合物並びに一般式〔Ⅲ〕の化合物は、好ましくは一般式〔Ⅴ〕



〔式中、Rf、Z、Q₁、Rは前記と同意義である。〕で表わされる含フツ素アミンに、一般式

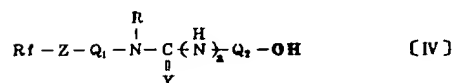


または



〔式中、Q₂、X、Y、Q₃は前記と同意義であり、Xは同一でも異なつていても良い。〕で表わされる化合物を塩基触媒下で反応させることにより、収率良く合成することができる。

前記一般式〔V〕の含フツ素アミンと一般式〔VI〕もしくは〔VII〕の化合物との反応の場合には、例えばテトラヒドロフランあるいはベンゼンのような非プロトン溶媒中で、好ましくは0～60℃の温度範囲で1～5時間攪拌すればよい。



〔式中、Rf、Z、Q₁、R、Y、a、Q₂は前記と同意義である。〕で表わされる含フツ素化合物を合成せしめ、次いでこれをクロルスルホン酸、硫酸、硝酸またはSO₃の如きサルフェート化剤の等モル以上と反応させる製造方法である。

本製造法においては反応を、アセトニトリル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの不活性溶媒中で実施することができる。またピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミンの共存下もしくはこれらアミンを溶媒として反応を行なうと、高収率で目的物を得ることができる。反応温度は-20～150℃、好ましくは0～100℃であり、反応時間は通常5～20時間を要する。

また、一般式〔V〕の含フツ素アミンと一般式〔VIII〕もしくは〔IX〕との反応の場合には、ピリジン、トリエチルアミン等の叔アミンを塩基触媒として、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等の不活性な非プロトン溶媒中で、通常-86～50℃の温度範囲で1～20時間攪拌することが好ましい。

更に、第3の製造方法としては、前記一般式〔V〕で表わされる含フツ素アミンを、ピリジン等の塩基触媒の存在下もしくは無触媒下で、無水コハク酸と反応させる製造方法である。

この方法において、反応温度は0～120℃、反応時間は1～20時間が適当である。

第4の方法は、前記一般式〔II〕で表わされる化合物を加水分解することにより、一般式

次の表-1は、本発明に係る直鎖状含フツ素アニオン化合物の主なものの発泡性および表面張力特性をまとめたものである。

表 - 1 (1)

本 発 明 化 合 物	0.1% 水 溶 液 (pH 7.0)		
	発 泡 性 *1) (mm)		表面張力 *2) (dyne/cm)
	蒸留水中	海水中	
A $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	202	198	17.3
B $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	220	207	17.1
C $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	216	210	17.2
D $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	235	221	17.0
E $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{Na}$	216	215	17.2
F $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	200	191	17.4
G $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	193	184	17.0

表 - 1 (2)

本 発 明 化 合 物	0.1% 水 溶 液 (pH 7.0)		
	発 泡 性 *1) (mm)		表面張力 *2) (dyne/cm)
	蒸留水中	海水中	
H $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{CON}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{Na}$	231	223	16.9
I $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{CONCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	224	209	17.1
J $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	206	199	16.9
K $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3\text{Na}$	194	196	17.3
L $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	208	203	17.1
M $\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{COOLi}$	230	203	16.9
N $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{CH}_2)_2\text{COOK}$	188	187	17.4

表 - 1 (3)

本 発 明 化 合 物		0.1% 水 溶 液 (pH 7.0)		
		発 泡 性 *1) (㎖)		表面張力 *2) (dyne/cm)
		蒸 留 水 中	海 水 中	
O	$\text{C}_7\text{F}_{11}\text{CON}(\underset{\text{H}}{\text{CH}_2})_2\text{N}(\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$	2 1 9	2 1 2	1 7.0
P	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CON}(\underset{\text{H}}{\text{CH}_2})_2\text{N}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{NCH}_2\text{COOLi}$	2 2 0	2 2 0	1 7.0
Q	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\underset{\text{H}}{\text{CH}_2})_2\text{N}(\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\mid}}\text{NCH}_2\text{COOK}$	2 1 4	1 9 3	1 7.2
R	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\underset{\text{H}}{\text{CH}_2})_2\text{N}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\mid}}\text{NCH}_2\text{COONa}$	2 4 1	2 1 5	1 7.1

*1) Ross-Miles 法による桶下終了直後の泡高を 25℃で測定した。

*2) Wilhelmy 法で蒸留水溶液にて 25℃ で測定した。

図 2 の表-2 に示すように、本発明に係る直鎖状含フッ素アニオン化合物は、 $\text{pH } 3$ という強酸性下においても蒸留水に完全に溶解し、酸性、中性、アルカリ性のいずれの pH 領域でも界面活性特性を減じないという優れたものである。このような、本発明の化合物の pH 変化に対する安定性は実用上極めて有用な界面活性剤を提供するものである。

表 2

pH	0.1%蒸留水溶液の発泡性 ^{*1)} (mm)〔25℃〕			
	化合物A	化合物B	化合物E	化合物L
3	188	199	201	190
5	197	215	198	194
7	202	220	216	208
9	210	220	214	201
11	215	219	213	205

* 1) Ross-Miles 法による滴下終了直後の泡高を測定した。

さらに、表-3に示すように、本発明の化合物は、公知のアニオン活性剤と異なり、カルシウムイオン存在下での安定性に優れている。

表 一 3

本発明化合物	活性劑が不溶となる 硬度*) (CaCO ₃ 換算、pH 7.5)
A	> 5 0 0 0
B	> 5 0 0 0
E	> 5 0 0 0
I	> 5 0 0 0
J	> 5 0 0 0
L	> 5 0 0 0
M	4 5 0 0

比較例	$\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH})_3$	3 0 0
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	

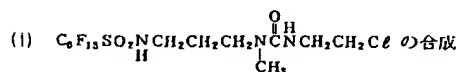
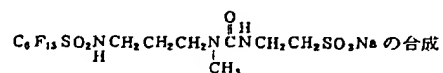
比較例	$\text{C}_8\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$	2 0
	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	

*) 改良 Hardt 法。

このように本発明の化合物は、純水中のみならず海水中でも起泡性および表面張力低下能に優れ、耐硬水性、巾広い pH 変化に対する安定性に優れていることから、泡沫消火剤、水成膜形成消火剤、起泡剤、洗浄剤、湿潤剤、浸透剤等に好適に用いることができる。また、乳化剤、レベリング剤、塗料添加剤、防錆剤、防汚剤、撥油剤、プラスチック添加剤、帯電防止剤、離型剤、ミスト防止剤、抗菌剤等への応用にも適している。

次に、本発明の化合物の合成実施例を示し、本発明をさらに具体的に示す。

実施例 1



IR スペクトル

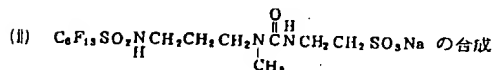
$$1370\text{ cm}^{-1} \quad (-\text{SO}_2\text{N} \angle \nu_{\text{as}})$$

$$1645\text{ cm}^{-1} \quad (>\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-)$$

NMR スペクトル (CD₃COCD₃ 溶媒、TMS 基準)

$$1.82\text{ ppm (m, 2H)}, 2.91\text{ ppm (s, 3H)}$$

$$3.25 \sim 3.80\text{ ppm (m, 8H)}$$



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた 200 ml の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-[3-(β -クロロエチル)-1-メチルウレイド]プロピル)パーフロヘキシルスルホンアミド 10 g (0.0174 モル)、エタノール 70 g、水 50 g、無硫酸ナトリウム 3.3 g (0.026 モル) を秤取し、90℃で 4 時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分解温度は、186℃であった。

特開昭 59- 48449 (11)

乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3 つ口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)パーフロヘキシルスルホンアミド 30 g (0.064 モル) と十分に脱水したテトラヒドロフラン 170 ml を窒素雰囲気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。 β -クロロエチルイソシアナート 7.1 g (0.067 モル) を溶解したテトラヒドロフラン溶液 20 ml を、室温で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物 36.2 g を得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	27.2	2.6	7.2	42.9
計算値 (%)	27.1	2.6	7.3	43.0

元素分析

IR スペクトル

$$1210\text{ cm}^{-1} \quad (-\text{SO}_3\text{Na} \nu_{\text{as}})$$

$$1370\text{ cm}^{-1} \quad (-\text{SO}_2\text{N} \angle \nu_{\text{as}})$$

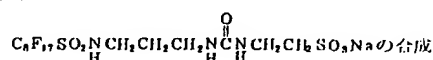
$$1640\text{ cm}^{-1} \quad (>\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-)$$

NMR スペクトル (D₂O 溶媒、DSS 基準)

$$1.83\text{ ppm (m, 2H)}, 2.95\text{ ppm (s, 3H)}$$

$$3.20 \sim 3.75\text{ ppm (m, 8H)}$$

実施例 2



(I) $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ の合成

乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ
口丸底フラスコに、N-(3-アミノプロピル)パーフ
ロオクチルスルホンアミド35.6g(0.064モル)
と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを窒素雰
囲気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。β-クロロエチ
ルイソシアナート7.1g(0.067モル)を溶解したテ
トラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に攪拌しな
がら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テ
トラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色
オイル状物41.3gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	25.6	1.9	6.5	48.6
計算値(%)	25.4	2.0	6.4	48.9

製した。分解温度は178℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	24.5	2.0	6.2	47.1
計算値(%)	24.7	1.9	6.2	47.4

IRスペクトル

1195 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

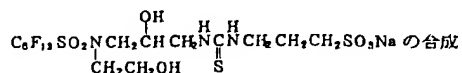
1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

1640 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)

NMRスペクトル(D_2O 溶液、DSS基準)

1.87ppm(m, 2H)、3.15~3.65ppm(m, 8H)

実施例3



IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

1645 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-$)

NMRスペクトル(CD_3COCD_3 溶液、TMS基準)

1.82ppm(m, 2H)、

3.25~3.75ppm(m, 8H)

(II) $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}))_2$ の合成

冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3
つ口丸底フラスコに、N-[3-(3-(β-クロロエ
チル)ウレイド)プロピル]パーフロオクチルスルホ
ンアミド11.5g(0.0174モル)、エタノール70
g、水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)
を秤取し、90℃で5時間攪拌した。エタノールと水を
減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し得

(I) $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5))_2$ の合成

乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ
口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)-N
-(2-ヒドロキシ-3-アミノプロピル)パーフロ
ヘキシルスルホンアミド33g(0.064モル)と充分
に脱水したテトラヒドロフラン170mlを窒素雰
囲気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。γ-ブロムプロピルイ
ソシアナート12.1g(0.067モル)を溶解した
テトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に攪拌し
ながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テ
トラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄
色オイル状物44.7gを得た。

元素分析

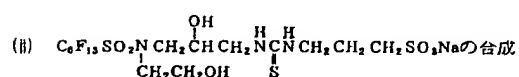
	C	H	N	F
分析値 (%)	26.1	2.7	6.1	35.3
計算値 (%)	25.9	2.7	6.0	35.5

IR スペクトル

 1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

 1530 cm^{-1} ($-\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{N}-$)
NMR スペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS 基準)
 1.76 ppm (m, 2H), 2.20 ppm (t, 2H)

 $3.15\sim 3.65\text{ ppm}$ (m, 10H),

 4.00 ppm (m, 1H)


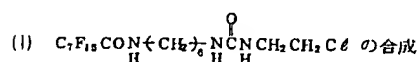
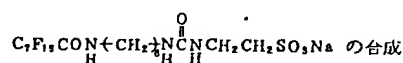
冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

NMR スペクトル (D_2O 溶媒、DSS 基準)
 1.81 ppm (m, 2H), 2.20 ppm (t, 2H),

 $3.05\sim 3.65\text{ ppm}$ (m, 10H),

 4.10 ppm (m, 1H)

実施例4



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(6-アミノヘキシル)パーフ

ロロヘプタカルボンアミド32.7g (0.064モル)

と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを緊密雰

囲気下で秤取し、室温で攪拌溶解した。β-クロロエチ

ルイソシアナート7.1g (0.067モル)を溶解したテ

トラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に攪拌しな

つ口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシエチル)-

N-(2-ヒドロキシ[3-(γ-ブロムプロピル)

テオウレイド]プロピル]パーフロヘキシルスルホン

アミド12.1g (0.0174モル)、エタノール70g、

水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g (0.026モル)を

秤取し、90℃で5時間攪拌した。エタノールと水を減

圧下で留去し、固体残物をメタノールから再結晶し精製

した。分解温度は167℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	24.9	2.7	5.8	34.4
計算値 (%)	25.0	2.6	5.8	34.4

IR スペクトル

 1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

 1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

 1530 cm^{-1} ($-\text{N}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{S}}{\text{C}}}-\text{N}-$)

がら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テト

ラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色

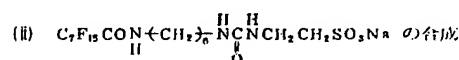
オイル状物39.0gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	33.6	2.2	6.6	46.7
計算値 (%)	33.4	2.1	6.9	46.6

IR スペクトル

 1635 cm^{-1} ($-\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{N}-$)

 1646 cm^{-1} ($-\text{CO}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$)
NMR スペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS 基準)
 1.55 ppm (m, 8H), $3.20\sim 3.75\text{ ppm}$ (m, 8H)


冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、 N -(6-[3-(β -クロロエチル)ウレイド]ヘキシル)パーフロロヘキシルカルボ
ンアミド10.6g(0.0174モル)、エタノール70
g、水40g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)
を秤取し、90℃で6時間撹拌した。エタノールと水を
減圧下で留去し、固体残液をメタノールから再結晶し
精製した。分解温度は105℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.8	2.7	6.3	41.4
計算値(%)	29.8	2.8	6.1	41.6

IRスペクトル

1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{Na}$ ν_{as})

1635 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)

1655 cm^{-1} ($-\text{CON}-$)

スト状物1.6gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	28.8	2.4	7.9	45.3
計算値(%)	28.9	2.6	7.8	45.8

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

1530 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)

1845 cm^{-1} (末端ビニル基)

NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS 基準)

1.81 ppm(m, 2H)、3.26 ppm(m, 4H)

3.82 ppm(d, 2H)、5.00 ppm(m, 2H)

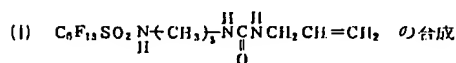
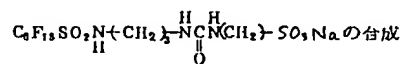
5.85 ppm(m, 1H)

特開昭59-48449(14)

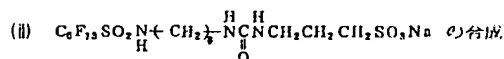
NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS 基準)

1.58 ppm(m, 8H)、3.10~3.75 ppm(m, 8H)

実施例5



乾燥シリカゲル管及び撹拌器を備えた300mlの3つ
口丸底フラスコに、 N -(3-アミノプロピル)パーフ
ロヘキシルスルホンアミド10g(0.022モル)と
充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを窒素雰
気下で秤取し、室温で撹拌溶解した。1-プロベニ
ルソシアナート1.9g(0.023モル)を溶解したテ
トラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に撹拌しながら
滴下した。滴下終了後、室温で3時間撹拌し、テ
トラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色ペー



冷却用コンデンサー及び撹拌器を備えた200mlの3
つ口丸底フラスコに、 N -(3-[3-(1-プロベ
ニル)ウレイド]プロピル)パーフロロヘキシルス
ルホンアミド10g(0.0185モル)、エタノール80g、
水30g、亜硫酸ナトリウム2.9g(0.028モル)
を秤取し、90℃で10時間撹拌した。エタノールと水
を減圧下で留去し、固体残液をメタノールから再結晶
し精製した。分解温度は182℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	28.6	2.8	7.5	45.7
計算値(%)	28.9	2.8	7.8	45.8

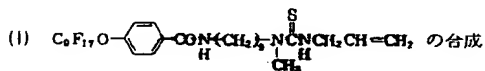
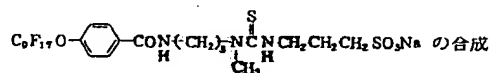
IRスペクトル

1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1540 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル (D_2O 溶液、DSS基準)

1.80 ppm (m, 2H)、1.96 ppm (m, 2H)、

3.20~3.65 ppm (m, 8H)

実施例6



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)

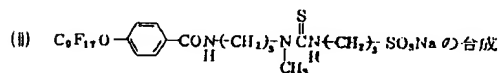
NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶液、TMS基準)

1.80 ppm (m, 2H)、2.92 ppm (s, 3H)、

3.19 ppm (m, 4H)、3.77 ppm (d, 2H)

5.10 ppm (m, 2H)、5.80 ppm (m, 1H)

7.00~7.55 ppm (m, 4H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-[3-(1-メチル-3-

(1-プロペニル)チオウレイド]プロピル} p-パー

フロロネニルオキシベンゼンカルボアミド13.6g

(0.0185モル)、エタノール80g、水40g、亜

硫酸水素ナトリウム2.9g (0.028モル)を秤取し、

90℃で10時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で

留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。

p-パーフロロネニルオキシベンゼンカルボアミド

40.8g (0.064モル)と充分に脱水したテトラヒド

ロフラン170mlを窒素雰囲気下で秤取し、室温で攪拌

溶解した。アリルイソチオシアナート6.6g (0.067

モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室

温で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で

3時間攪拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去する

ことにより、黄色ペースト状物47.0gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	39.4	2.9	5.6	43.5
計算値 (%)	39.1	2.7	5.7	43.8

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1630 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}=\text{N}-$)1845 cm^{-1} (末端ビニル基)

分解温度は174℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	34.5	2.5	4.9	38.8
計算値 (%)	34.2	2.5	5.0	38.4

IRスペクトル

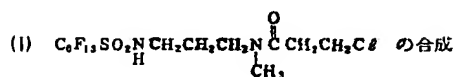
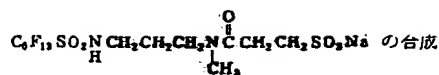
1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1630 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}=\text{N}-$)1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル (D_2O 溶液、DSS基準)

1.79 ppm (m, 2H)、1.83 ppm (m, 2H)

2.97 ppm (s, 3H)、3.29 ppm (m, 6H)

3.60 ppm (t, 2H)

実施例 7



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(3-メチルアミノプロピル)

パーフロロヘキシルスルホンアミド4.7g (0.10モル)、

充分に脱水したテトラヒドロフラン200ml、そしてト

リエチルアミン1.01g (0.10モル)を窒素雰囲気下

で秤取し、2-クロロプロピオン酸クロリド12.7g

(0.10モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液30

mlを、0℃で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、

室温で3時間攪拌し、トリエチルアミン塩酸塩を分別し

た。テトラヒドロフランを留去することにより、黄色透

明冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-[N-メチル-N-(2-ク

ロロエチルカルボニル)-3-アミノプロピル]パーフ

ロロヘキシルスルホンアミド9.7g (0.174モル)、

エタノール70g、水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g

(0.026モル)を秤取し、90℃で6時間攪拌した。

エタノールと水を減圧下で留去し、固体残液をメタノ

ールから再結晶し精製した。分解温度は278℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	24.9	2.5	4.4	39.2
計算値 (%)	24.8	2.2	4.5	39.3

IRスペクトル

1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}$ ν_{as})

1640 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}(=\text{O})$)

明オイル状物5.6gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	27.8	2.4	5.1	44.1
計算値 (%)	27.9	2.5	5.0	44.1

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}$ ν_{as})

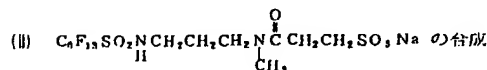
1640 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}(=\text{O})$)

NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS基準)

1.79 ppm (m, 2H), 2.88 ppm (t, 2H),

3.10 ppm (s, 3H),

3.15~3.90 ppm (m, 6H)



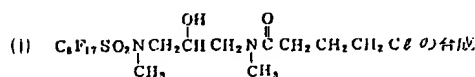
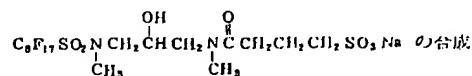
NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS基準)

1.80 ppm (m, 2H), 3.10 ppm (s, 3H),

3.15~3.65 ppm (m, 6H),

3.79 ppm (t, 2H)

実施例 8



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-メチル-N-(2-ヒドロキシ

-3-メチルアミノプロピル)パーフロロオクチルス

ルホンアミド60g (0.10モル)、充分に脱水したテト

ラヒドロフラン100ml、そしてトリエチルアミン

1.01g (0.10モル)を窒素雰囲気下で秤取し、3-

クロロ酢酸クロリド 14.0 g (0.10 モル) を溶解した
テトラヒドロフラン溶液 30 ml を、0℃ で強力に攪拌し
ながら滴下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、ト
リエチルアミン塩酸塩を分別した。テトラヒドロフラン
を留去することにより、黄色透明オイル状物 63.0 g を
得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	29.3	2.2	3.9	45.8
計算値 (%)	29.1	2.2	4.0	46.0

IR スペクトル

1370 cm⁻¹ (—SO₂N< ν_{as})
1640 cm⁻¹ (>N $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ —)

した。分解温度は 274℃ であった。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	26.3	2.2	3.7	41.6
計算値 (%)	26.4	2.3	3.6	41.8

IR スペクトル

1210 cm⁻¹ (—SO₂Na ν_{as})
1370 cm⁻¹ (—SO₂N< ν_{as})
1640 cm⁻¹ (>N $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ —)

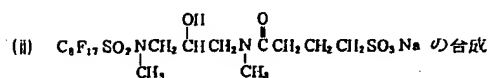
NMR スペクトル (D₂O 溶液、DSS 基準)

1.77 ppm (m, 2H)、3.06 ppm (s, 3H)
3.20 ~ 3.60 ppm (m, 6H)、
3.80 ppm (t, 2H)、4.05 ppm (m, 1H)

特開昭 59- 48449 (17)

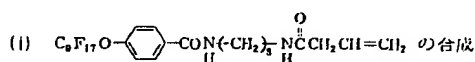
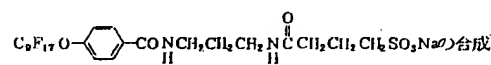
NMR スペクトル (CD₃COCD₃ 溶液、TMS 基準)

1.73 ppm (m, 2H)、2.20 ppm (t, 2H)
3.10 ppm (s, 3H)、3.15 ppm (s, 3H)
3.15 ~ 3.60 ppm (m, 6H)、
4.09 ppm (m, 1H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた 200 ml の 3
つ口丸底フラスコに、N—メチル—N—[2—ヒドロキ
シー—N—メチル—N—(3—クロロプロピルカルボニル)
—3—アミノプロピル]—パーフロオクチルスルホンア
ミド 12.2 g (0.0174 モル)、エタノール 70 g、
水 30 g、亜硫酸ナトリウム 3.3 g (0.026 モル) を
秤取りし、90℃ で 6 時間攪拌した。エタノールと水を減
圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製

実施例 9



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた 300 ml の 3
つ口丸底フラスコに、N—(3—アミノプロピル)—p—パ
ーフロノネニルオキシベンゼンカルボンアミド 62.4
g (0.10 モル)、充分に脱水したテトラヒドロフラン
150 ml、そしてトリエチルアミン 10.1 g (0.10 モ
ル) を窒素雰囲気下で秤取りし、1—ブテノイツクアツ
ドクロリド 10.4 g (0.10 モル) を溶解したテトラヒ
ドロフラン溶液 30 ml を、0℃ で強力に攪拌しながら滴
下した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌し、トリエチル
アミン塩酸塩を分別した。テトラヒドロフランを留去す

ることにより、黄色透明オイル状物68.0gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	39.9	2.4	4.0	46.6
計算値(%)	39.9	2.5	4.0	46.7

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

1640 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{C}-$
H O

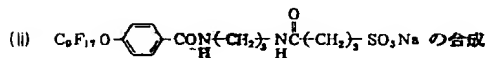
1845 cm^{-1} (末端ビニル基)

NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS基準)

1.82 ppm (m, 2H)、3.26 ppm (m, 4H)

3.82 ppm (d, 2H)、5.00 ppm (m, 2H)

5.80 ppm (m, 1H)



1640 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{C}-$
H O

1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。

NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS基準)

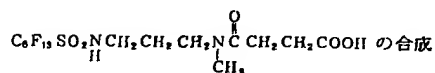
1.78 ppm (m, 2H)、1.83 ppm (m, 2H)、

3.15~3.60 ppm (m, 6H)、

3.80 ppm (t, 2H)、

7.0~7.6 ppm (m, 4H)

実施例10



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた200mlの3つ口丸底フラスコに、N-(N-メチル-3-アミノプロピル)パーフロロヘキシルスルホンアミド30g(0.064モル)、ピリジン70g、そして無水コハク酸9.6g(0.096モル)を秤取し、室温で4時間攪拌した。ピリジンを減圧下

特開昭59-48449(18)

冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-[N-(1-プロペニル)カルボニル-3-アミノプロピル]p-パーフロロネニルオキシベンゼンカルボンアミド12.8g(0.0185モル)、エタノール70g、水40g、亜硫酸ナトリウム2.9g(0.028モル)を秤取し、90℃で11時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。分離温度は283℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	34.6	2.0	3.6	40.3
計算値(%)	34.7	2.1	3.5	40.6

IRスペクトル

1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

で留去し、黄色のオイル残渣に酢酸エチル150mlと2(N)塩酸150mlを加え、洗浄した。水100mlを用いてさらに洗浄した後、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウム20gで、24時間乾燥した。酢酸エチルを留去することにより、白色ペースト状物3.4gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	29.7	2.5	4.9	43.3
計算値(%)	29.5	2.6	4.9	43.3

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})

1640 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{C}-$
O

1710 cm^{-1} ($-\text{COOH}$)

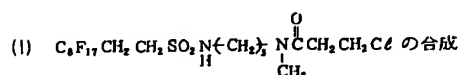
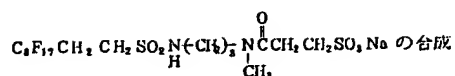
NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS基準)

1.80 ppm (m, 2H)、2.06 ppm (t, 2H)、

2.60 ppm (t, 2H), 3.11 ppm (s, 3H),

3.25 ppm (t, 2H), 3.51 ppm (t, 2H)

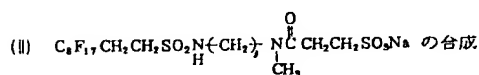
実施例 11



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(N-メチル-3-アミノプロ

ピル)2-パーフロオクチルエタンスルホンアミド

59.8g (0.10モル)、充分に脱水したテトラヒドロ
フラン130ml、そしてトリエチルアミン10.1g
(0.10モル)を無酸素雰囲気下で秤取し、2-クロロブ
ロピオン酸クロリド14.0g (0.10モル)を溶解した
テトラヒドロフラン溶液30mlを、0℃で強力に攪拌し

冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3
つ口丸底フラスコに、N-[N-メチル-N-(2-ク
ロロエチルカルボニル)-3-アミノプロピル]2-パ
ーフロオクチルエタンスルホンアミド12.0g
(0.0174モル)、エタノール70g、水40g、亜
硫酸ナトリウム3.3g (0.026モル)を秤取し、90
℃で10時間攪拌した。エタノールと水を減圧下で留去
し、固体残液をメタノールから再結晶し精製した。分解
温度は290℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	27.2	2.6	3.5	42.4
計算値 (%)	27.0	2.4	3.7	42.7

ながら滴下した。滴下終了後、室温で5時間攪拌し、ト
リエチルアミン塩酸塩を識別した。テトラヒドロフラン
を留去することにより、黄色透明オイル状物63.5gを
得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値 (%)	29.7	2.5	4.0	46.6
計算値 (%)	29.7	2.6	4.1	46.9

IRスペクトル

1370 cm⁻¹ (-SO₂N < ν_{as})1640 cm⁻¹ (>N-C=O)NMRスペクトル (CD₂Cl₂ 溶液、TMS基準)

1.83 ppm (m, 2H), 2.09 ppm (t, 2H)

2.25 ppm (t, 2H), 3.10 ppm (s, 3H)

3.15~3.45 ppm (m, 8H)

IRスペクトル

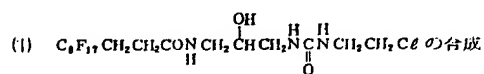
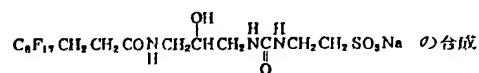
1210 cm⁻¹ (-SO₂Na ν_{as})1370 cm⁻¹ (-SO₂N < ν_{as})1640 cm⁻¹ (>N-C=O)NMRスペクトル (D₂O 溶液、DSS基準)

1.81 ppm (m, 2H), 2.05 ppm (t, 2H)

3.10 ppm (s, 3H), 3.10~3.55 ppm (m, 8H)

3.80 ppm (t, 2H)

実施例 12



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(2-ヒドロキシ-3-アミノプロピル)2-パーフロオクチルエタンカルボンアミド3.61g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを窒素雰囲気下で称取し、室温で攪拌溶解した。β-クロロエチルイソシアナート6.0g(0.067モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物4.20gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	30.2	2.4	6.3	48.2
計算値(%)	30.5	2.5	6.3	48.3

拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残渣をメタノールから再結晶し精製した。このものの分解温度は、181℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	27.7	2.1	5.5	43.9
計算値(%)	27.7	2.3	5.7	43.8

IRスペクトル

1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

1640 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)

NMRスペクトル(D_2O 溶媒、DSS基準)

2.00 ppm (t, 2H)、2.23 ppm (t, 2H)

3.15~3.55 ppm (m, 6H)、

3.85 ppm (t, 2H)、4.00 ppm (m, 1H)

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ν_{as})

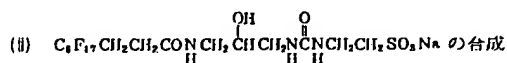
1640 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$)

NMRスペクトル(CD_3COCD_3 溶媒、TMS基準)

2.09 ppm (t, 2H)、2.23 ppm (m, 4H)

3.10~3.60 ppm (m, 6H)、

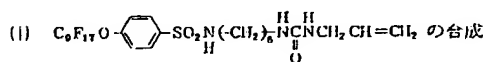
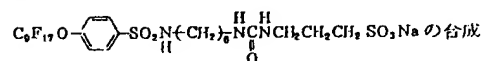
3.99 ppm (m, 1H)



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3

つ口丸底フラスコに、N-{2-ヒドロキシ-3-[(3-(β-クロロエチル)ウレイド)プロピル]2-パーフロオクチルエタンカルボンアミド}1.6g(0.0174モル)、エタノール70g、水50g、亜硫酸ナトリウム3.3g(0.026モル)を称取し、90℃で5時間攪

実施例13



乾燥シリカゲル管及び攪拌器を備えた300mlの3つ

口丸底フラスコに、N-(6-アミノヘキシル)パーパーフロノネニルオキシベンゼンスルホンアミド45.1g(0.064モル)と充分に脱水したテトラヒドロフラン170mlを窒素雰囲気下で称取し、室温で攪拌溶解した。アリルイソシアナート5.6g(0.067モル)を溶解したテトラヒドロフラン溶液20mlを、室温で強力に攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌し、テトラヒドロフランを減圧下で留去することにより、微黄色オイル状物50.5gを得た。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	38.2	3.6	5.2	41.1
計算値(%)	38.0	3.5	5.3	40.9

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1530 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$
H H)1850 cm^{-1} (末端ビニル基)NMRスペクトル (CD_3COCD_3 溶媒、TMS 基準) δ 5.5 ppm (m, 8H), 3.22 ppm (m, 4H)

3.80 ppm (d, 2H), 5.00 ppm (m, 2H)

5.30 ppm (m, 1H),

7.09~7.60 ppm (m, 4H)

IRスペクトル

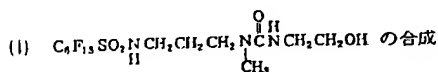
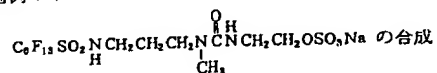
1210 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{Na}$ ν_{as})1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1540 cm^{-1} ($-\text{N}-\text{CO}-\text{N}-$
H H)1845 cm^{-1} の末端ビニル基の吸収が消失。NMRスペクトル (D_2O 溶媒、DSS 基準) δ 5.3 ppm (m, 8H), 1.79 ppm (m, 2H)

3.10~3.55 ppm (m, 6H),

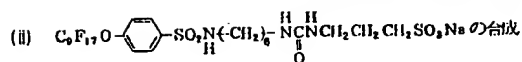
3.86 ppm (t, 2H),

7.10~7.50 ppm (m, 4H)

実施例14



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた500mlの丸



冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた200mlの3
つ口丸底フラスコに、N-[6-[3-(1-プロペニ
ル)ウレイド]ヘキシル]p-パーフロロネニルオキ
シベンゼンスルホンアミド14.5g(0.0185モル)、
エタノール80g、水30g、重碳酸水素ナトリウム
2.9g(0.028モル)を秤取し、90℃で12時間攪
拌した。エタノールと水を減圧下で留去し、固体残底を
メタノールから再結晶し精製した。このものの分解温度
は184℃であつた。

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	33.9	2.9	4.7	36.6
計算値(%)	33.8	2.7	4.7	36.4

底フラスコに、N-[3-[3-(4-クロロエチル)
-1-メチルウレイド]プロピル]パーフロロヘキシル
スルホンアミド50g(0.087モル)、水酸化カリウ
ム7.3g(0.13モル)、エタノール150gそして水
150gを秤取し、攪拌下で3時間露置した。減圧下で
エタノールを除去し、析出した白色固体を秤取した。白
色固体を50℃で乾燥し、エタノール/水から再結晶し
て精製した。このものの収量は37gであつた。

mp (融点)=213℃

元素分析

	C	H	N	F
分析値	27.9	2.9	7.5	44.5
計算値	28.0	2.9	7.5	44.3

IRスペクトル

1370 cm^{-1} ($-\text{SO}_2\text{N}<$ ν_{as})1645 cm^{-1} ($>\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-$)

(II) $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O SO}_2\text{Na}$ の合成

冷却用コンデンサー及び攪拌器を備えた500mlの4
つ口丸底フラスコに、N-〔3-〔3-(β -ヒドロキ
シエチル)-1-メチルウレイド〕プロピル〕パーフ
ロヘキシルスルホンアミド27.9g(0.05モル)とア
セトニトリル200mlを秤取し、加熱溶解した。クロル
スルホン酸8.7g(0.075モル)を、40℃で強力に
攪拌しながら滴下した。滴下終了後さらに5時間攪拌し
た。1N水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、アセト
ニトリル及び水を減圧下で留去した。黄色固体残渣をエ
タノールから再結晶し精製した。このものの収量は23
gであつた。

mp = 56℃

元素分析

	C	H	N	F
分析値(%)	23.5	2.2	6.4	57.2
計算値(%)	23.7	2.3	6.4	57.5

NMRスペクトル(D_2O 溶媒、DSS基準)

1.80 ppm(m, 2H)、2.96 ppm(s, 3H)

3.20~3.80 ppm(m, 8H)

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社

財団法人 川村理化学研究所

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³

C11D 1/34

識別記号

庁内整理番号

6660-4H

⑦出 願 人 財団法人川村理化学研究所

浦和市上木崎二丁目7番8号